

8  
⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 54 573 A 1

⑯ Int.-Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 F 8/00

DE 198 54 573 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 54 573.8  
⑯ Anmeldetag: 26. 11. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 31. 5. 2000

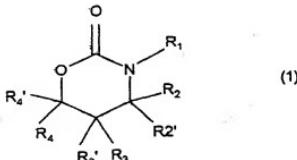
⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Riegel, Ulrich, 60386 Frankfurt, DE; Weismantel,  
Matthias, 63637 Jossgrund, DE; Frenz, Volker, Dr.,  
55246 Mainz-Kostheim, DE; Daniel, Thomas, Dr.,  
Chesapeake, Va., US; Engelhardt, Fritz, Dr.,  
Chesapeake, Va., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Nachvernetzung von Hydrogenen mit 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazinen

⑯ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- und/oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1



worin R<sub>1</sub> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxalkyl, Trialkylsilyl oder Acetyl ist, und davon unabhängig und auch unabhängig voneinander R<sub>2</sub>, R<sub>2'</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub> = Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl bedeuten, gelöst in einem inerten Lösungsmittel enthält.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogenen mit 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazinen.

- 5 Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilien Monomeren, Pfpfsc(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilien Monomeren auf einer geeigneten Pfpfgrundlage, verneztete Cellulose- oder Stärkeether, vernezte Carboxymethylcellulose, teilweise verneztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guar-derivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, 10 aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z. B. Rewel in der Winder und absorbency under load (AUL), werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikel.

- 15 Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilien Polymers kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind insbesondere Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxyalsilverbindingen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere EP-A-0 349 935 beschrieben.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität, da diese besondere Schutzvorkehrungen im Produktionsbetrieb erforderlich macht, um unerwünschte Nebeneffekte zu verhindern. Ebenso besitzen die vorgenannten Vernetzer hautreizende Eigenschaften, was bei der Verwendung in Hygieneartikeln problematisch erscheint.

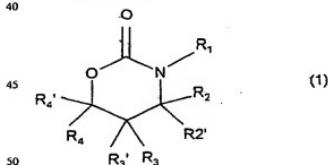
- 20 Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-4 666 983 sowie US-5 385 983 die Verwendung von hydrophilien Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytsiden. Die Reaktion wird hier nach hohen Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Verfahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur langsam abläuft.

Es bestand daher die Aufgabe, unter Verwendung relativ reaktionsstarker, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger Verbindungen eine ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe ist so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazine als Vernetzer hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind. Insbesondere kann die mittlere Reaktivität dieser Vernetzer durch Zugabe von anorganischen oder organischen sauren Katalysatoren gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind die bekannten anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit Alkalimetallen oder Ammonium, sowie deren entsprechender Anhydride.

35 Geeignete organische Katalysatoren sind die bekannten Carbonsäuren, Sulfonsäuren sowie Aminosäuren.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- und/oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymer mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1



worin  $\text{R}_1 = \text{Wasserstoff}, \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Hydroxalkyl}, \text{Trialkylsilyl}, \text{oder Acetyl ist, und davon unabhängig und auch unabhängig voneinander R}_2, \text{R}'_2, \text{R}_3, \text{R}'_3, \text{R}_4, \text{R}'_4 = \text{Wasserstoff}, \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}, \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkenyl}, \text{C}_6\text{-C}_12\text{-Aryl bedeuten, gelöst in einem inertem Lösungsmittel enthalten.}$

- 55 Bevorzugt zur Nachvernetzung und Trocknung ist dabei der Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50-200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100-180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymer in geeigneten Sprühnischen. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsnischen oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, BEPEX®-Mischer, NAUTA®-Mischer, SHUGGI®-Mischer oder PROCESSALL®. Überdies können auch Wirbelschichtrohren eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie, z. B. ein Hordentreckner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z. B. eine azeotrop Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte 65 Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 60 min., besonders bevorzugt unter 30 min. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Beschleunigung der Reaktion ein saurer Katalysator der Oberflächennachvernetzungslösung zugesetzt. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren verwendbar. Beispiele sind Borsäure,

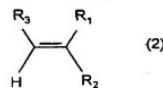
# DE 198 54 573 A 1

Schweifelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schweifeltrioxid, Diphosphorpanoatid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

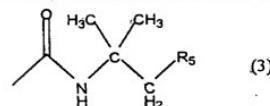
Der Vernetzer wird in inerten Lösemitteln gelöst. Der Vernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01–1,0 Gew.-% hinzugefügt auf das eingesetzte Polymer verwendet. Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung 10–90 Gew.-%, bevorzugt 30–70 Gew.-%, insbesondere 40–60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden, sowie Gemische mehrerer Alkohole (z. B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist jedoch der Einsatz folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propanediol sowie 1,3-Propanol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1–20 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 0,5–10 Gew.-% bezogen auf das Polymer.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte Polymere, hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren. Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Propof(c)o/polymeren von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Ppropofgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarerdeivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 oder US-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung. Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanulsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanulsäure sowie deren Amide, Hydroxylalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Des Weiteren wasserlösliche N-Vinylamide oder auch Diallyldimethyl-ammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel 2



worin  
 R<sub>1</sub> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,  
 R<sub>2</sub> die Gruppe -COOR<sub>4</sub>, eine Sulfonylgruppe oder Phosphorylgruppe, eine mit einem (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphorylgruppe oder eine Gruppe der Formel 3

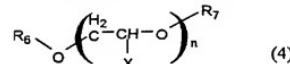


R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,  
 R<sub>4</sub> Wasserstoff, Amino oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und  
 R<sub>5</sub> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphorylgruppe oder eine Carboxylgruppe bedeuten.

Beispiele für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol.

Besondere bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Geeignete Ppropofgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Ppropofpolymerisation oleinisch ungesättiger Säuren erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Eigene Polyaldehyne haben beispielsweise die Formel 4



worin

R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,  
 X Wasserstoff oder Methyl und  
 n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

- 5 R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkenyl oder Phenyl.  
 Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-4 931 497, US-5 011 892 und US-5 041 496 beschriebene Propofolpolymere.

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt verneitzt, d. h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymerenetzwerk eingepolymerisiert sind. Geeignete Verneitzer sind insbesondere

- 10 Methylenbisacryl-, bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglycoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylhexadienamid, Allylestere der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurerivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden ein erfundsgemäßes Verfahren jedoch
- 15 5 Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylthern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Verneitzer sind Pentaerythritol- und -tetraallylether, Polyethylenglycoldiallylether, Monoethylenglykol-diallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxylierte Varianten davon.

Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere in Mengen von 0,001–10 mol-% enthalten, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylnisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z. B. Pentaerythritolallylether oder Trimethylolpropandiallylether).

- 25 Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation.

Dabei werden 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Propofolgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators bevorzugt ohne mechanische Durchmischung unter Auströpfung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem., 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder ermiedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Lösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z. B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylmethyleketonperoxid,

- 30 Cumulohydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z. B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoerbindungen, wie sie in der DE-A-13 01 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisationsgel in Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitäts-eigenschaften der Polymeren noch verbessert werden.

Die erhaltenen Gele werden zu 0–100 mol-%, bevorzugt zu 25–100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50–85 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

- 45 Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z. B. mittels eines Fleischwolfs und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewölft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hierauf gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45–1000 µm, besonders bevorzugt bei 45–850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200–850 µm.

50 Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

#### Methoden

- 60 1) Zentrifugationskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,20 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 min. in eine 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min. in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korb durchmesser 230 mm) geschüttelt. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.  
 Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel – Blindwert – Einwaage Hydrogel) + Einwaage Hydrogel

# DE 198 54 573 A 1

## 2) Absorption unter Druck (0,3 / 0,5 / 0,7 psi):

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 10 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min. die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency Under Load) wird wie folgt berechnet:

$$AUL \text{ [g/g]} = (W_b - W_a) + W_s$$

wobei

W<sub>b</sub> die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen,

W<sub>a</sub> die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen,

W<sub>s</sub> die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder + Abdeckplatte.

5

10

15

20

25

30

35

## Beispiel 1

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylther unter Röhren hinzu, und inertiert den verschlossenen Elmer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprührt: 4% Methanol, 6% Wasser, 0,20% 2-Oxotetrahydro-1,3-oxazin, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 175°C für 60 min., und der Rest bei 175°C für 90 min. im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

## Beispiel 2

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprührt. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,40 Gew.-% 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin, 4 Gew.-% Propylenglykol, 6 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 165°C für 60 bzw. 90 min. getrocknet.

40

## Beispiel 3

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprührt. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,30 Gew.-% 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin, 3 Gew.-% 1,2-Propandiol, 7-Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min. getrocknet.

45

50

## Beispiel 4.

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprührt. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,40 Gew.-% N-Methyl-2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin, 4 Gew.-% Ethanol, 6 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min. getrocknet.

55

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten Polymere wurden getestet und die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

60

65

Tabelle

	Trocknungs-temperatur	Trocknungs-zeit	Vernetzer	Katalysator	Lösungsmittel	CRC (g/g)	AUL 0,3 psi (g/g)	AUL 0,7 psi (g/g)
Beispiel 1 Grundpolymer	--	--	--	--	--	42	10	9
Beispiel 1 175°C	60 min.	0,20 %	Vernetzer 1	Kein Kat.	4 % MeOH + 6 % H <sub>2</sub> O	40	31	9
Beispiel 1 175°C	90 min.	0,20 %	Vernetzer 1	Kein Kat.	4 % MeOH + 6 % H <sub>2</sub> O	38	33	13
Beispiel 2 165°C	60 min.	0,40 %	Vernetzer 1	Kein Kat.	4 % PG + 6 % H <sub>2</sub> O	36	35	18
Beispiel 2 165°C	90 min.	0,40 %	Vernetzer 1	Kein Kat.	4 % PG + 6 % H <sub>2</sub> O	32	33	24
Beispiel 3 175°C	60 min.	0,30 %	Vernetzer 1	0,2 % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3 % PG + 7 % H <sub>2</sub> O	35	34	20
Beispiel 4 175°C	60 min.	0,40 %	Vernetzer 2	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4 % EtOH + 6 % H <sub>2</sub> O	31	32	25

# DE 198 54 573 A 1

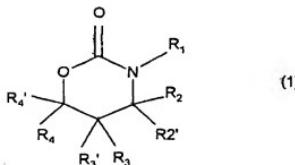
Vernetzer 1: 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin

Vernetzer 2: N-Methyl-2-oxo-tetrahydro-1,3-oxazin

Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozente bezogen auf eingesetztes Polymer. Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die Temperung des mit Oberflächennachvernetzungslösung besprühten Grundpolymers.

## Patentansprüche

- Verfahren zur Gel- und/oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine Verbindung der Formel 1



worin  $R_1$  = Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxalkyl, Trialkylsilyl, oder Acetyl ist, und davon unabhängig auch unabhängig voneinander  $R_2$ ,  $R_2'$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$  = Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zu vernetzenden Polymeren um ein Polymer handelt, das Strukturinheiten enthält, die sich von Acrylsäure oder deren Estern ableiten, oder die durch Ppropfcopolymerisation von Acrylsäure oder Acrylsäureestern auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten wurden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Oberflächennachvernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine Säure oder deren Anhydrid umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Säure um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure oder Toluolsulfinsäure, sowie deren polymere Formen, sauren Salze oder Anhydride handelt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser oder eine Mischung von Wasser mit mono- oder mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 10 bis 90 Gew.-% Alkohol ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Polymeren verwendet wird.

7. Wasserabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6.

8. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Polymere in Hygienearikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65